

Новокшонов Василий Васильевич

КОМПОЗИЦИИ С УЛУЧШЕННЫМИ ДЕФОРМАЦИОННО-
ПРОЧНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ С КАУЧУКАМИ

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Кимельблат Владимир Израилевич

Официальные оппоненты

доктор технических наук, профессор
Стойанов Олег Владиславович

доктор технических наук, профессор
Абдрахманова Ляйля Абдулловна

Ведущая организация:

ГОУ ВПО «Московская
государственная академия тонкой
химической технологии им. М. В.
Ломоносова», г. Москва.

Защита состоится 16 декабря 2009 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу:

420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан 14 ноября 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000621719

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.Н. Черезова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Смеси полиолефинов представляют большой практический интерес. Объем мирового производства этих смесей составляет несколько миллионов тонн в год и продолжает расти. В условиях развитой конкуренции и растущих требований техники актуальной задачей является дальнейшее улучшение комплекса свойств композиций полиолефинов.

Для повышения уровня деформационно-прочностных показателей смесей полиолефинов представлялось необходимым, в частности, сформулировать обоснованные и уточненные требования к исходным полимерам по макромолекулярным характеристикам и мономерному составу. Важная роль этих двух групп структурных факторов в формировании комплекса свойств смесей полиолефинов неоспорима, но на современном уровне развития полимерной науки априорно определить оптимальные значения этих факторов невозможно. Очевидно, что требования к макромолекулярным характеристикам и мономерному составу исходных полимеров, обеспечивающим повышенный уровень свойств композиций, не могут быть универсальными, поэтому актуальной задачей является конкретизация этих структурных факторов с учетом природы полимеров и их соотношения в смеси.

Актуальной стратегией оптимизации композиций является целенаправленный поиск сверхаддитивных (синергических) эффектов, принятый в настоящей работе.

Целью работы является получение смесевых композиций на основе полипропилена с этиленпропиленовым каучуком и полиэтилена высокого давления с бутадиен-нитрильным каучуком с повышенным, сверхаддитивным, уровнем деформационно-прочностных свойств.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- установление совместного влияния мономерного состава и макромолекулярных характеристик исходных полиолефинов на свойства композиций;
- достижение повышенных деформационно-прочностных свойств смесей путем целенаправленного выбора исходных полимеров с макромолекулярными характеристиками и мономерным составом близкими к оптимальным значениям;
- повышение уровня деформационно-прочностных свойств смесей на основе полиолефинов путем частичной сшивки макромолекул каучука при сохранении термопластичности композиций.

Научная новизна. Впервые установлено, что для достижения повышенных деформационно-прочностных свойств типичных промышленных жестких термопластов, представляющих собой смесь полипропилена (ПП) (85 мас. %) с этиленпропиленовым каучуком (ЭПК) (15 мас. %), полипропилен должен обладать узким молекулярно-массовым распределением (ММР) и максимальной среднечисловой молекулярной

массой, а каучук иметь среднемассовую молекулярную массу примерно 200×10^3 и низкую среднечисловую молекулярную массу.

Для достижения повышенных деформационно-прочностных свойств термопластичных эластомеров, представляющих собой смесь ПП (50 мас. %) с ЭПК (50 мас. %), полипропилен должен иметь максимальную среднечисловую молекулярную массу, а каучук содержать минимальное количество звеньев пропилена и, при этом, обладать низкой среднемассовой молекулярной массой.

Для достижения повышенного уровня деформационно-прочностных свойств термопластичных эластомерных композиций на основе полиэтилена высокого давления с бутадиен-нитрильным каучуком требуется ввести в смесь ЭПК с узким ММР, среднемассовой молекулярной массой около 180×10^3 и высоким содержанием звеньев этилена в цепи.

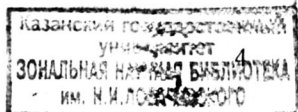
Достоверность полученных результатов обусловлена применением стандартных методов исследования деформационно-прочностных свойств, современных реологических методов исследования, стандартных и специальных компьютерных технологий обработки результатов, дифференциальной сканирующей калориметрии. Используемые методы исследования адекватны поставленным задачам, полученные экспериментальные данные и выводы не противоречат имеющимся литературным данным.

Практическая значимость. Разработанные смесевые композиционные материалы потенциально ценны для практики, потому что обладают повышенным уровнем деформационно-прочностных свойств. Эти композиции представляют ценность с экономической точки зрения, поскольку для получения изделий с определенным уровнем деформационно-прочностных свойств можно использовать меньшее количество материала, по сравнению с аналогом, либо увеличить запас прочности изделий. В настоящее время изготовлены промышленные партии композиций, которые были использованы для производства ответственных деталей автомобилей.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XII международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения» Казань 2008 г.; на XV и XVI всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» Москва-Уфа-Йошкар-Ола-Казань 2008-2009 гг.

Представленная работа является победителем федеральной программы «УМНИК» и республиканской программы инновационных проектов «Идея 1000».

По результатам исследований опубликовано 7 статей, в том числе 5 в изданиях рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов.



Благодарность. Автор выражает благодарность аспиранту Глухову В.В. и доценту Волкову И.В. за оказанную помощь.

Научное руководство работой осуществлялось с участием к.т.н. доцента Мусина И.Н.

Структура и объём диссертации. Работа изложена на 130 стр., содержит 32 таблицы и 41 рисунок, перечень литературы из 116 наименований и состоит из введения, трёх глав (аналитический обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка использованной литературы и приложений.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны смеси изотактического гомополипропилена с этиленпропиленовым каучуком. В работе исследовались три марки ПП литьевого и экструзионного назначения производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» и «Basell», и 10 марок ЭПК, охватывающих широкий диапазон молекулярных масс и концентраций звеньев пропилена в цепи, производства ОАО «Нижнекамскнефтехим», «Enichem», «DSM» и «DuPont». Смеси полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 производства «Казаньоргсинтез» с бутадиен-нитрильным каучуком марки БНКС-28 АМН производства ОАО «Красноярский завод синтетического каучука».

Влияние макромолекулярных характеристик и мономерного состава исходных полимеров на деформационно-прочностные свойства смесей представляет собой многофакторное пространство, поэтому целесообразно рассматривать влияние факторов комплексно. Для этого использовался регрессионный анализ, проводимый шаговым методом, в процессе которого статистически обоснованно отбрасывались незначимые факторы и выбирались значимые характеристики полимеров.

В работе использовались реологические методы исследования, метод релаксации давления расплавов (РДР), стандартные методы исследования физико-механических свойств и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Характеристики исходных полимеров были предоставлены производителями. Исследуемые композиции получали смешением в пластикордере «Brabender» при температурах выше температуры плавления термопластов. Образцы для физико-механических испытаний вырубались из лент, полученных на одношнековом экструдере.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Деформационно-прочностные свойства смесей ПП с ЭПК

Для исследования были выбраны композиции двух типов: жесткие термопласты, с содержанием ПП 85 мас. %, и термопластичные эластомеры, с содержанием ПП 50 мас. %. В результате комбинирования различных

марок ПП с ЭПК получены 60 смесей полимеров. Результаты их испытаний представляют обширный массив значений, малопригодный для анализа в табличном виде. Обработку результатов испытаний проводили шаговым регрессионным анализом.

В качестве независимых факторов предварительно были выбраны: среднемассовая молекулярная масса ЭПК ($M_{w(ЭПК)} \times 10^{-3}$); среднечисловая молекулярная масса ЭПК ($M_{n(ЭПК)} \times 10^{-3}$); содержание звеньев пропилена в ЭПК (C_{Π} , мас. %); содержание звеньев этилиденнорборнена в ЭПК ($C_{ЭНБ}$, мас. %); среднемассовая молекулярная масса ПП ($M_{w(ПП)} \times 10^{-3}$) и среднечисловая молекулярная масса ПП ($M_{n(ПП)} \times 10^{-3}$).

Для смесей ПП / ЭПК = 50/50 самые высокие коэффициенты множественной корреляции (R) получены для следующих моделей:

$$\varepsilon = 0,58(C_{\Pi} - 70,3)^2 - 5,36M_{w(ЭПК)} + 3,53M_{n(ПП)} + 0,12M_{w(ЭПК)} \times C_{\Pi} - 300; R=0,93 \quad (1)$$

$$\sigma = 0,05(C_{\Pi} - 43,0)^2 + 0,076M_{n(ПП)} + 5,5; R=0,95 \quad (2)$$

где ε – относительное удлинение при разрыве, %;

σ – условная прочность при растяжении, МПа.

Наиболее значимыми факторами, влияющими на относительное удлинение при разрыве, оказались $M_{w(ЭПК)}$ и C_{Π} , а также $M_{n(ПП)}$. Для условной прочности при растяжении – C_{Π} и $M_{n(ПП)}$. Все остальные факторы были отсеяны как статистически незначимые.

Анализ уравнений 1 и 2 с применением графических построений (рис. 1) показал существование минимумов зависимости свойств от C_{Π} .

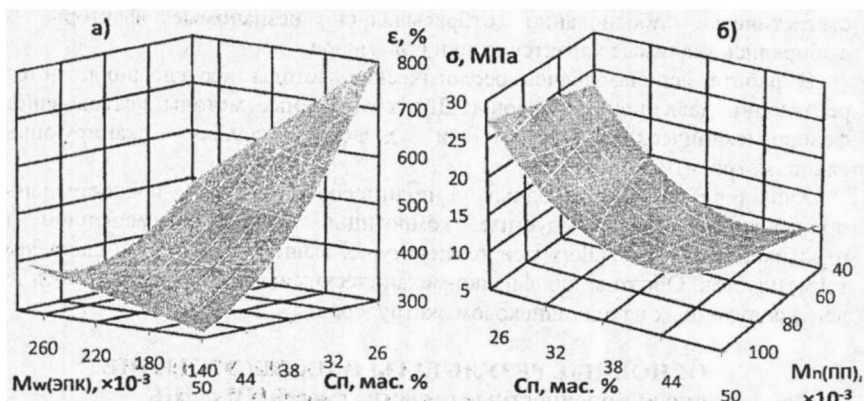


Рис. 1. Зависимость деформационно-прочностных свойств смесей ПП/ЭПК = 50/50 от характеристик исходных полимеров: а) построенная по уравнению 1, при средней $M_{n(ПП)} = 80 \times 10^3$; б) построенная по уравнению 2.

Наличие этих минимумов объясняется наложением двух тенденций, влияющих на деформационно-прочностные свойства смесей. Первая тенденция заключается в улучшении взаиморастворимости ЭПК с ПП при относительно высоких концентрациях звеньев пропилена в каучуке. Это предположение согласуется с литературными данными.

Вторая тенденция заключается в повышении прочности при растяжении дисперсной фазы ЭПК при высоком содержании звеньев этилена в его составе, за счет кристаллизации блоков полиэтилена. Методом ДСК в исходном ЭПК с 69 мас. % звеньев этилена в цепи обнаружена кристаллическая фаза полиэтилена (рис. 2), которая растает при растяжении.

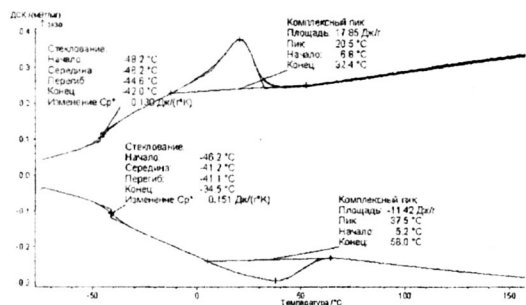


Рис. 2. Кривые ДСК для ЭПК, содержащего 69 мас. % этиленовых звеньев.

относительного удлинения при возрастании $M_{n(ПП)}$, что отражает негативное влияние относительно низкомолекулярных фракций ПП с малым временем релаксации на деформируемость смеси.

Обнаружена зависимость относительного удлинения при разрыве от произведения $M_{w(ЭПК)}$ на C_p . Физический смысл этого параметра заключается в следующем: собственное время релаксации макромолекул каучука увеличивается с ростом его молекулярной массы и концентрации пропиленовых звеньев, поскольку оба фактора положительно влияют на интенсивность взаимодействий макромолекул ЭПК и ПП в аморфной фазе термoplasta.

Условная прочность при растяжении смесей ПП / ЭПК = 50/50, также как и относительное удлинение при разрыве, растет с увеличением содержания звеньев этилена в ЭПК, что объясняется той же причиной: кристаллизацией блоков полиэтилена при растяжении. Влияние $M_{n(ПП)}$ на условную прочность при растяжении, аналогично влиянию этого параметра на относительное удлинение при разрыве: прочность растет с увеличением $M_{n(ПП)}$.

Статистически значимого влияния характеристик введенного каучука на условную прочность при растяжении смесей с высоким содержанием ПП (85 мас. %) не обнаружено. Для относительного удлинения при разрыве жестких

Относительное удлинение при разрыве смесей ПП/ЭПК = 50/50 зависит, в первую очередь, от соотношения мономеров в ЭПК. Для повышения удлинения в исследованной области $C_p = 25 - 50$ мас. % желательна минимальная концентрация звеньев пропилена в каучуке.

Хорошо заметна тенденция увеличения

термопластов самый высокий коэффициент множественной корреляции был получен для следующей модели:

$$\epsilon = -0,016(M_{w(\text{ЭПК})} - 222)^2 - 0,02M_{n(\text{ЭПК})}^2 + 11,46M_{n(\text{ПП})} - 1,46M_{w(\text{ПП})} + 80; R = 0,94 \quad (3)$$

Основными факторами, влияющими на относительное удлинение при разрыве, оказались среднечисловые и среднемассовые ММ этиленпропиленового каучука и полипропилена. Следует отметить, что деформируемость не зависит от концентрации звеньев пропилена в каучуке.

Как видно из уравнений 1, 2 и 3 существуют принципиальные отличия в форме зависимости деформационно-прочностных свойств жестких термопластов и термопластичных эластомеров от макромолекулярных характеристик и мономерного состава исходных полимеров.

Анализ уравнения 3 с применением графических построений (рис. 3) показал, что деформируемость жестких термопластов зависит главным образом от макромолекулярных характеристик ПП.

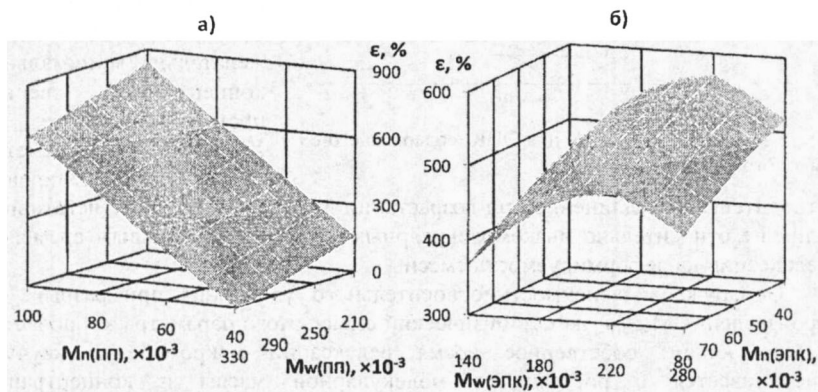


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве ПП/ЭПК = 85/15:

а) от молекулярных масс ПП при средних значения молекулярных масс ЭПК, равных $M_{w(\text{ЭПК})} = 210 \times 10^3$ и $M_{n(\text{ЭПК})} = 60 \times 10^3$;

б) от молекулярных масс ЭПК при средних значения молекулярных масс ПП, равных $M_{w(\text{ПП})} = 270 \times 10^3$ и $M_{n(\text{ПП})} = 80 \times 10^3$.

При повышении $M_{n(\text{ПП})}$ относительное удлинение при разрыве жестких термопластов значительно повышается, что по аналогии со смесями ПП / ЭПК = 50/50 объясняется снижением количества относительно низкомолекулярных фракций, негативно влияющий на деформируемость композиции. Также отмечено менее существенное повышение относительного удлинения при разрыве при снижении $M_{w(\text{ПП})}$. В целом,

наилучшие свойства композициям придает ПП с узким ММР, содержащий минимальное количество низкомолекулярных фракций.

Существование максимума деформируемости в области $M_{w(ЭПК)} \approx 200 \times 10^3$ объясняется конкуренцией двух механизмов усиления жестких термопластов. Повышение относительного удлинения по мере возрастания $M_{w(ЭПК)}$ связано с увеличением вероятности образования макромолекулами каучука механически активных цепей между элементами фазовой структуры. С другой стороны, при повышении $M_{w(ЭПК)}$ ухудшается диспергирование каучука в расплаве пластика при смешении.

При снижении $M_{n(ЭПК)}$, характеризующей относительно низкомолекулярные фракции каучука, деформируемость композиции возрастает также вследствие повышения взаимной растворимости полимеров. Решающая роль диспергирования ЭПК в расплаве ПП согласуется с классическими представлениями об усилении термопластов каучуками.

Полезные для применения в промышленной практике уравнения были получены при использовании в качестве характеристик исходных полимеров вязкости и содержания звеньев пропилена в ЭПК.

Анализ результатов исследования позволяет утверждать, что для получения жестких термопластов с повышенной деформируемостью требуется введение ЭПК с $M_{w(ЭПК)}$ близкой к 200×10^3 и минимальной $M_{n(ЭПК)}$. Для получения термопластичных эластомеров с повышенными деформационно-прочностными свойствами требуется использование ЭПК с низким C_n и, при этом, низкой $M_{w(ЭПК)}$.

Нами были подобраны ЭПК с характеристиками близкими к установленным в результате регрессионного и корреляционного анализа. Для жестких термопластов выбран Keltan 312 ($C_n = 50,5$; $M_n = 51 \times 10^3$; $M_w = 195 \times 10^3$), для термопластичных эластомеров - Keltan 5508 ($C_n = 26,5$; $M_n = 82 \times 10^3$; $M_w = 180 \times 10^3$).

Вследствие относительно низкого уровня деформационно-прочностных свойств литьевых марок полипропилена, их модификация ЭПК представляется наиболее актуальной. Для повышения уровня свойств были выбраны композиций на основе литьевого полипропилена (ПП-л) марки РР 1500 N. Деформационно-прочностные свойства полученных смесей представлены на рис. 4.

Композиция с Keltan 312 характеризуется синергизмом деформационно-прочностных характеристик в смесях со свойствами жестких термопластов (ПП/ЭПК = 85/15). Этот синергизм проявляется в том, что условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и условная прочность при раздире принимают значения выше аддитивных (рис. 4). Такие эффекты можно объяснить тем, что низкомолекулярный, низковязкий каучук Keltan 312 лучше диспергируется в ПП, образуя в матрице пластика большее количество более мелких, по сравнению с Keltan 5508, «капель» каучука, что значительно снижает рост хрупких трещин в матрице ПП.

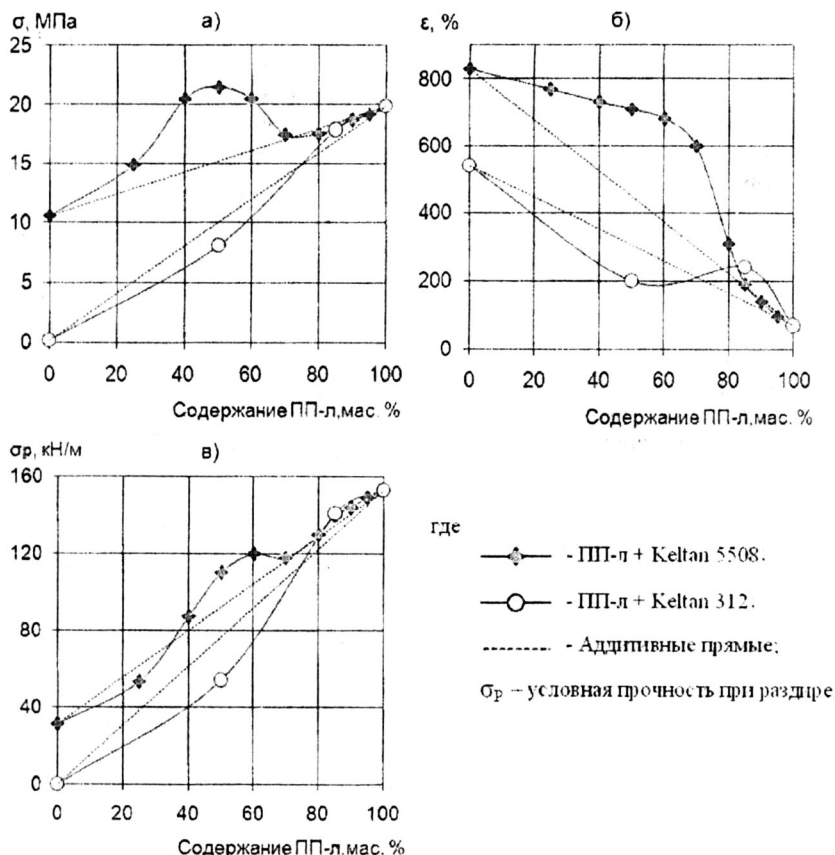


Рис. 4. Зависимости деформационно-прочностных свойств смесей ПП / ЭПК от марки каучука и его концентрации в смеси.

Смесь ПП-л / Keltan 312 = 50/50 характеризуется антагонизмом свойств. Смесей с Keltan 5508, наоборот, характеризуются синергизмом деформационно-прочностных свойств в композициях со свойствами термопластичных эластомеров, и уровнем свойств чуть ниже аддитивного в композициях со свойствами жестких термопластов. Яркий выраженный синергизм в смесях ПП-л / Keltan 5508 = 50/50 можно объяснить увеличением кристаллической фазы ЭПК, образованной блоками полиэтилена, при растяжении, и, соответственно, упрочнением микрофазы каучука.

Повышение уровня деформационно-прочностных свойств композиций путем частичной вулканизации каучука

В данном разделе работы исследовалось влияние частичной вулканизации этиленпропилендиеновых каучуков (СКЭПТ) Keltan 5508 и Keltan 312 на деформационно-прочностные свойства антагонистических и синергических композиций. Вулканизация каучуков осуществлялась серной вулканизирующей системой (ВС) (табл. 1).

Таблица 1. Состав ВС для СКЭПТ

Компоненты ВС	Кол-во, м.ч. на 100 м.ч. СКЭПТ
Сера	2,0
Каптакс	0,5
Тиурам Д	1,5
Стеариновая к-та	1,0
Оксид цинка	5,0

В работе исследовались дозировки 25, 50, 75 и 100% ВС от традиционно используемой при вулканизации СКЭПТ (табл. 1). Эффективность частичной сшивки, а также перерабатываемость композиций оценивалась по вязкости полученных композиций (рис. 5).

На рис. 5 видно, что по мере увеличения количества ВС наблюдается повышение вязкости композиций, что свидетельствует о сшивке СКЭПТ. В смесях ПП / ЭПК = 50/50 при повышении количества ВС до 50% приращение вязкости замедляется (рис. 5а).

Частичная сшивка СКЭПТ приводит к существенному приросту условной прочности при

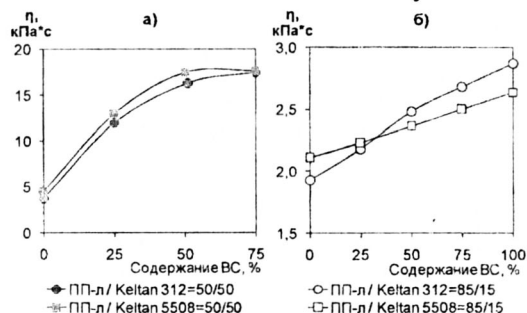


Рис. 5. Зависимость вязкости смесей ПП-л / Keltan от количества введенной в СКЭПТ ВС.

растяжении и относительного удлинения при разрыве, причем наблюдаются как экстремальные, так и монотонные зависимости свойств от дозровок вулканизирующей системы (рис. 6). На рисунке сплошными и пунктирными прямыми изображены аддитивные уровни свойств смесей ПП/ЭПК без ВС.

Частичная сшивка каучука в смеси ПП-л / Keltan 312 = 50/50, проявляющей в этой области концентраций антагонизм условной прочности при растяжении, приводит не только к преодолению этого антагонизма при концентрации ВС $\approx 30\%$, но и получению синергического (сверхаддитивного) уровня свойств. Относительное удлинение при разрыве композиции ПП-л / Keltan 312 = 50/50 при концентрации ВС $\approx 25\%$ достигает аддитивного значения. При содержании ВС $\approx 50\%$ наблюдается максимальное значение относительного удлинения при разрыве. Не смотря на то, что смесь ПП-л / Keltan 5508 = 50/50 характеризуется синергизмом

компонентов, частичная сшивка Keltan, также приводит к возрастанию условной прочности при растяжении, хотя и на меньшую величину, чем для смеси ПП-л / Keltan 312 = 50/50.

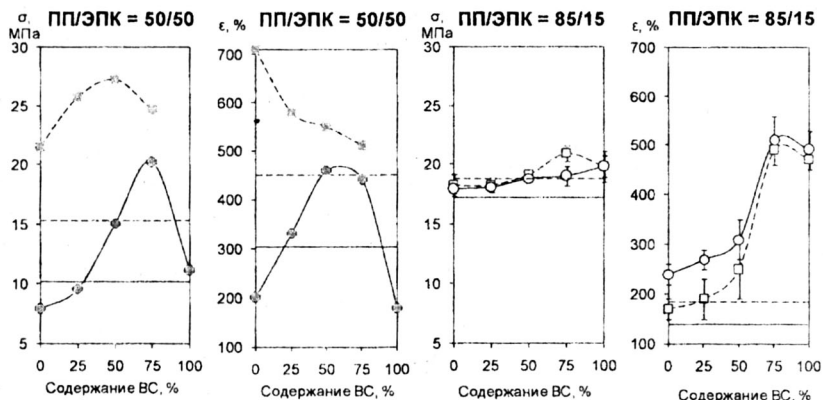


Рис. 6. Зависимость деформационно-прочностных свойств композиций PP1500N/Keltan от количества введенной в СКЭПТ ВС:

- - ПП-л / Keltan 312 = 50/50; -□- - ПП-л / Keltan 5508 = 50/50;
- - ПП-л / Keltan 312 = 85/15; -□- - ПП-л / Keltan 5508 = 85/15;
- - Аддитивные прямые; - - - - - Аддитивные прямые.

Относительное удлинение при разрыве синергической композиции ПП-л / Keltan 5508 = 50/50 снижается при увеличении количества ВС, впрочем, и в области высоких концентраций ВС, удлинение превышает аддитивное значение.

В жестких термопластах состава ПП-л / СКЭПТ = 85/15 частичная сшивка каучука не оказывает существенного влияния на условную прочность при растяжении. Относительное удлинение при разрыве для синергической композиции ПП-л / Keltan 312 = 85/15 и для антагонистической – ПП-л / Keltan 5508 = 85/15 возрастает при увеличении степени сшивки. Максимальное значение удлинения принимает при содержании ВС ≈ 75 % для обеих композиций. Это значение существенно превышает аддитивную величину.

Повышение деформационно-прочностных свойств смесей ПЭВД/БНКС

Термопластичные смесевые эластомеры на основе ПЭВД и БНКС привлекательны маслостойкостью, увеличенной по сравнению со смесями полиолефинов. Однако, вследствие несовместимости нитрильного каучука с полиэтиленом, смеси ПЭВД / БНКС характеризуются антагонизмом компонентов (рис. 7).

Для повышения деформационно-прочностных свойств смесей ПЭВД с БНКС в работе использовались добавки компатибилизаторов, представляющих собой полиэтилен с привитым на него малеиновым ангидридом (МА) и этиленпропиленовый каучук с привитым МА.

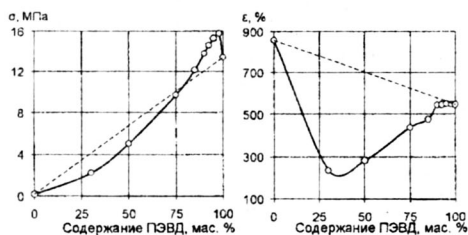


Рис. 7. Зависимость деформационно-прочностных свойств смесей ПЭВД/БНКС от состава.

Введение этих добавок повышает уровень свойств смесей ПЭВД / БНКС, однако наибольшего приращения деформационно-прочностных свойств удается достичь, используя добавки третьего полимера - СКЭПТ марки Эластокам 6305 и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) марки 11306-075. Как известно, в смесях ПЭВД со

СКЭПТ и ПЭВД с СЭВА в зависимости от состава, макромолекулярных характеристик и молекулярных характеристик исходных полимеров проявляются синергические эффекты, которые могут способствовать повышению уровня деформационно-прочностных показателей смесей ПЭВД/БНКС.

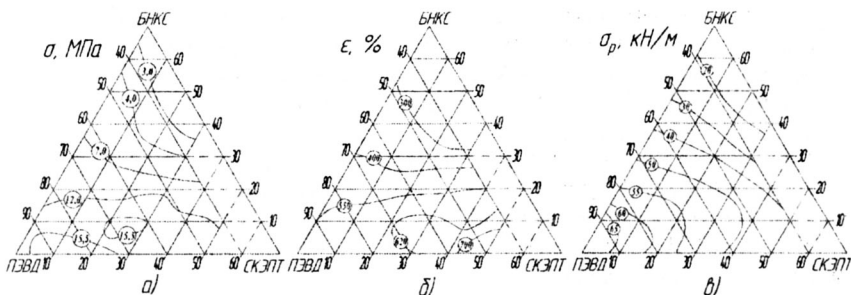


Рис. 8. Зависимость деформационно-прочностных свойств смесей ПЭВД / БНКС / СКЭПТ от состава композиции.

Рисунки 8а и 8б иллюстрируют синергические эффекты в области с координатами ПЭВД / БНКС / СКЭПТ = 30-40 / 5-10 / 20-30 мас. %, которые проявляются в сверхаддитивном уровне деформационно-прочностных свойств смесей. Введение СЭВА 11306-075 также улучшает деформационно-прочностные свойства смесей ПЭВД / БНКС, однако уровень этих свойств ниже, чем у смесей с Эластокам 6305.

Маслостойкость композиций оценивалась по равновесному набуханию в масле И-8А, которое достигалось в течение 36 суток при 23°C. Полученные

данные свидетельствуют о том, что введение СКЭПТ снижает маслостойкость смесей ПЭВД / БНКС, в связи с этим важным является выбор оптимального соотношения деформационно-прочностных показателей композиций и их маслостойкости. С точки зрения стойкости к маслу смеси с СЭВА более привлекательны, поскольку введение этого термопласта практически не снижает маслостойкости композиций.

Для последующей оптимизации свойств многокомпонентных смесей ПЭВД / БНКС / СКЭПТ были выбраны следующие композиции (табл. 2).

Таблица 2. Состав исследуемых смесей

Номер смеси	Содержание компонентов в смеси, мас. %				
	ПЭВД 15313-003	БНКС-28 АМН	СКЭПТ-60	Эластокам 6305	Keltan 5508
1	67,5	7,5	25	-	-
2	67,5	7,5	-	25	-
3	67,5	7,5	-	-	25
4	60	30	10	-	-
5	60	30	-	10	-
6	60	30	-	-	10

Смесь № 2 характеризуется высоким уровнем деформационно-прочностных показателей, а смесь № 5 - относительно высокой маслостойкостью. Повышение деформационно-прочностных свойств осуществлялось подбором СКЭПТ с оптимальными макромолекулярными характеристиками и мономерным составом, а также частичной вулканизацией каучуков.

Влияние добавок СКЭПТ марок Keltan 5508 (табл. 2 смеси № 3, 6) и СКЭПТ-60 (табл. 2 смеси № 1, 4) по сравнению с используемым Эластокамом 6305 (табл. 2 смеси № 2, 5), а также частичной вулканизации БНКС и СКЭПТ серными ВС на деформационно-прочностные свойства смесей приведены в табл. 3.

Таблица 3. Деформационно-прочностные свойства смесей

Номер смеси	без ВС			25% ВС			50% ВС		
	σ , МПа	ϵ , %	σ_p , кН/м	σ , МПа	ϵ , %	σ_p , кН/м	σ , МПа	ϵ , %	σ_p , кН/м
1	6,0	330	42	6,3	390	41	6,1	320	38
2	15,6	630	51	16,1	640	50	13,9	590	50
3	16,9	610	57	18,4	650	55	18,1	610	54
4	5,6	380	36	5,4	320	34	5,3	250	34
5	6,5	320	45	7,8	470	40	7,5	420	42
6	8,1	410	46	9,9	490	44	9,1	480	45

Состав используемой серной ВС для СКЭПТ приведен в табл. 1, для БНКС в табл. 4.

Таблица 4. Состав ВС для БНКС

Компоненты ВС	Кол-во, м.ч. на 100 м.ч. БНКС
Сера	1,5
Каптакс	0,8
Стеариновая к-та	1,0
Оксид цинка	5,0

Как видно из табл. 3 наилучшими деформационно-прочностными свойствами обладают смеси с Keltan 5508. В этом каучуке, со среднемассовой ММ равной 180×10^3 , отсутствуют низкомолекулярные фракции, отрицательно влияющие на свойства композиции. Уровень деформационно-прочностных свойств

смесей с Эластокамом (табл. 3) находится немного ниже. В целом эти каучуки близки и по ММР, и по содержанию звеньев этилена в цепи. Однако молекулярная масса Эластокама ниже. Смеси со СКЭПТ-60 обладают наименьшей прочностью и относительным удлинением при разрыве и характеризуются антагонизмом компонентов. Этот каучук обладает широким ММР, характеризуется присутствием низкомолекулярных фракций, самой низкой среди представленных СКЭПТ молекулярной массой и самым низким содержанием звеньев этилена в цепи. Закономерные преимущества Keltan и Эластокама над СКЭПТ-60 также объясняются наличием кристаллической фазы в этих каучуках. Повышенный уровень деформационно-прочностных свойств смесей с Keltan и Эластокамом можно объяснить возможностью сокристаллизации или вхождения обогащенных этиленовыми звеньями участков макромолекул Keltan и Эластокама в легкоплавкие кристаллические образования ПЭВД, которые характеризуются температурой плавления 60°C (рис. 9). Это соображение подтверждается снижением температуры кристаллизации легкоплавких кристаллов ПЭВД.

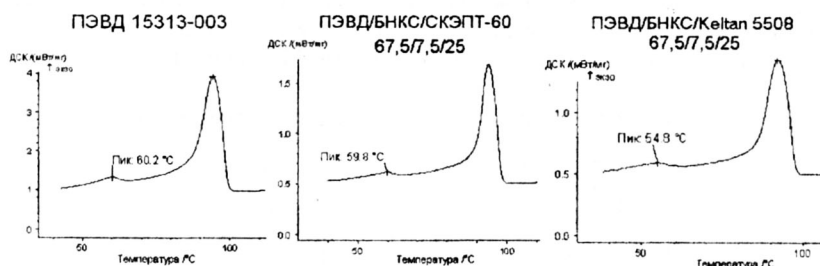


Рис. 9. Кривые охлаждения, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Частичная сшивка каучуков оценивалась методом релаксации давления расплавов (РДР) (рис. 10) и по приращению вязкости полученных композиций (табл. 5).

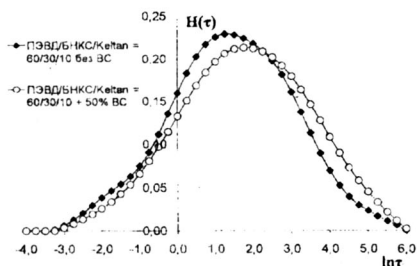


Рис. 10. Спектры РДР композиций.

Таблица 5. Вязкость композиций

Номер смеси	Вязкость, кПа·с		
	без ВС	25% ВС	50% ВС
1	12,1	16,2	17,0
2	18,2	19,9	21,1
3	19,1	21,6	23,2
4	12,6	17,2	18,5
5	15,0	20,4	21,1
6	17,2	20,2	21,1

Рисунок 10 иллюстрирует сдвиг спектра времен релаксации давления расплавов смеси в область более высоких времен релаксации, что свидетельствует о замедлении релаксационных процессов в каучуках, вследствие их сшивки. Вулканизация СКЭПТ и БНКС, также отражается в повышении вязкости композиций (табл. 5).

Максимальных значений деформационно-прочностных свойств смесей удастся достичь при концентрации ВС 25 % от традиционно применяемой для вулканизации этих каучуков (табл. 3). При дальнейшем увеличении содержания ВС ухудшается диспергирование каучуков в ПЭВД, что отрицательно сказывается на уровне свойств композиций. Существенного влияния сшивки на свойства смесей со СКЭПТ-60 не обнаружено (табл. 3).

Можно предположить, что, помимо оптимизации макромолекулярной структуры каучуков, частичная вулканизация приводит к образованию химических связей между СКЭПТ и БНКС, в результате образуются молекулы, способные выполнять роль компатибилизаторов между микрофазой БНКС и полиолефиновой матрицей.

Исследования смесей показали снижение их равновесной степени набухания в масле И-8А, достигаемой при 23°C в течении 36 суток, на 1 – 2 мас. % при увеличении дозировки ВС на каждые 25% (рис. 11).

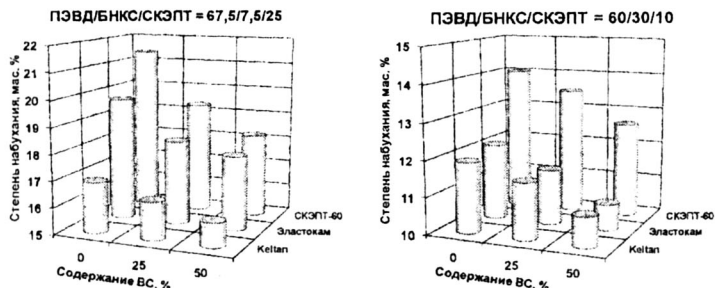


Рис. 11. Равновесная степень набухания композиций в масле И-8А.

При этом равновесная степень набухания композиций ПЭВД / БНКС / СКЭПТ = 67,5/7,5/25 примерно в 1,5 раза выше равновесной степени набухания композиций ПЭВД / БНКС / СКЭПТ = 60/30/10, содержащих относительно высокое количество нитрильного каучука.

В ранее проведенных работах было показано, что повышение эффективной молекулярной массы СКЭПТ в смесях с полиэтиленом приводит к значительному повышению долговечности полученных композиций. За долговечность полученных смесей принималось среднее время до разрушения образцов, находящихся под действием постоянной нагрузки 0,4 МПа в водной среде при температуре 80°C. Полученные результаты свидетельствуют о многократном превышении долговечности композиций с Эластокам и Keltan над композициями со СКЭПТ-60. Частичная сшивка каучуков приводит к повышению долговечности. Например, при введении 25 % ВС в смесь ПЭВД/БНКС/СКЭПТ-60 = 67,5/7,5/25, долговечность возрастает со 185 ± 14 часов до 279 ± 16 часов, при этом долговечность подобных композиций с Keltan и Эластокам превышает 800 часов.

Сравнительная оценка деформационно-прочностных свойств смесей

Если сравнить деформационно-прочностные показатели смесей, полученных путем целенаправленного выбора исходных полимеров с характеристиками, близкими к оптимальными, со средними показателями смесей, полученными усреднением показателей всего исследованного массива (табл. 6), легко заметить значительные преимущества оптимизированных композиций.

Таблица 6. Деформационно-прочностные свойства композиций

Уровень свойств	Смеси с литьевым ПП-л						Смеси с экструзионным ПП-э					
	ПП/ЭПК=50/50			ПП/ЭПК=85/15			ПП/ЭПК=50/50			ПП/ЭПК=85/15		
	σ , МПа	ε , %	σ_p , кН/м	σ , МПа	ε , %	σ_p , кН/м	σ , МПа	ε , %	σ_p , кН/м	σ , МПа	ε , %	σ_p , кН/м
средн.	11,5	330	66	17,7	170	135	15,5	530	77	26,3	600	144
макс.	21,5	710	101	17,9	240	141	29,2	730	106	32,9	690	148
макс.+ВС	27,3	550	109	19,0	510	143						

средн. – средний уровень деформационно-прочностных свойств исследуемых композиций ПП с ЭПК;

макс. – максимальный уровень деформационно-прочностных свойств композиций ПП с ЭПК, обладающим оптимальными характеристиками;

макс.+ВС - максимальный уровень деформационно-прочностных свойств композиций ПП с ЭПК, обладающим оптимальными характеристиками и частично сшитым оптимальной дозировкой серной ВС.

Смеси, оптимизированные по мономерному составу и макромолекулярным характеристикам ЭПК (жесткие термопласты и термопластичные эластомеры) обладают повышенным в 1,5 - 2 раза уровнем деформационно-прочностных свойств по сравнению со средними значениями. В работе показано, что на уровень деформационно-прочностных свойств композиций существенно влияет вязкость ПП (молекулярные массы). Для корректного сопоставления полученных результатов со свойствами аналогов выделены материалы на основе литьевой марки полипропилена ПП-л (PP 1500 N) и экструзионной марки ПП-э (PP 1500 J) (табл. 6).

Таблица 7. Композиций ПП / ЭПК

Материал	σ , МПа	ϵ , %
Армлен ПП СК 15-2	25,0	300
Разработанная смесь	32,9	690
Армлен ПП СК 50-1	10,0	400
Разработанная смесь	30,8	730

В табл. 7 приведено сравнение некоторых свойств разработанных композиций без ВС на основе экструзионного полипропилена с аналогами, в качестве которых выбраны подобные по составу композиции ПП/ЭПК с торговым названием

«Армлен». Полученные в результате работы композиции прошли опытно-промышленную проверку, что подтверждено актами.

Сравнение деформационно-прочностных свойств оптимизированных композиций на основе ПЭВД, БНКС и СКЭПТ со средними значениями свойств приведено в табл. 8.

Таблица 8. Деформационно-прочностные свойства композиций

Уровень свойств	Соотношение ПЭВД / БНКС / СКЭПТ					
	67,5/7,5/25,0			60/30/10		
	σ , МПа	ϵ , %	σ_p , кН/м	σ , МПа	ϵ , %	σ_p , кН/м
средн.	12,8	520	50	6,7	370	42
макс.	16,9	610	57	8,1	410	46
макс. + ВС	18,4	650	55	9,9	490	44

средн. – средний уровень деформационно-прочностных свойств композиций (для смесей со СКЭПТ-60, с Эластокам 6305 и с Keltan 5508);

макс. – максимальный уровень деформационно-прочностных свойств композиций с ЭПК, обладающим оптимальными характеристиками (смеси с Keltan 5508).

макс. + ВС – уровень деформационно-прочностных свойств композиций с ЭПК, обладающим оптимальными характеристиками (смеси с Keltan 5508), частично сшитым оптимальной дозировкой ВС.

Таким образом, на примере многокомпонентного термопластичного эластомера показано, что целенаправленно выбирая структуру исходных

полимеров и используя химическую сшивку можно существенно улучшить деформационно-прочностные показатели смесей. Полученные частично вулканизированные композиции ПЭВД/БНКС/СКЭПТ использованы для опытно-промышленного производства.

Выводы

1. Выявлены наиболее существенные и статистически значимые характеристики этиленпропиленового каучука и полипропилена, а именно, среднечисловые, среднемассовые молекулярные массы полимеров и мономерный состав каучука, определяющие деформационно-прочностные свойства их смесей.

2. Установлены значения молекулярных масс (M_n и M_w) и соотношения мономеров в этиленпропиленовом каучуке, обеспечивающие повышенный, в том числе сверхаддитивный, уровень деформационно-прочностных свойств двух классов смесей на основе полипропилена: жестких термопластов, с концентрацией каучука 15 мас. %, и термопластичных эластомеров, с концентрацией каучука 50 мас. %.

3. Обнаружены синергические эффекты, проявляющиеся в форме сверхаддитивных деформационно-прочностных показателей, в смесях полиэтилена высокого давления с бутадиен-нитрильем и этиленпропиленовым каучуками.

4. Определены оптимальные дозировки серной вулканизирующей системы (ВС) для каучуков, в процентах от традиционной, обеспечивающие максимальный уровень деформационно-прочностных свойств смесей на основе полиолефинов. Для жестких термопластов на основе полипропилена с 15 мас. % этиленпропиленового каучука – 75% ВС; термопластичных эластомеров на основе полипропилена с 50 мас. % этиленпропиленового каучука – 50-75% ВС; термопластичных эластомеров на основе полиэтилена высокого давления с 40 мас. % каучуков – 25% ВС.

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:

1. Новокшенов, В.В. Влияние макромолекулярной структуры полимеров на свойства многокомпонентных термопластичных эластомерных композиций / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Каучук и резина. – 2009. - № 3. – С. 16-20.
2. Новокшенов, В.В. Оптимизация свойств маслостойких термопластичных эластомерных композиций / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Пластические массы. – 2009. - № 3. – С. 24-27.
3. Новокшенов, В.В. Влияние частичной сшивки СКЭПТ на упругопрочностные свойства смесей ПП-СКЭПТ / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Каучук и резина. – 2009. - № 4. – С. 15-18.
4. Новокшенов, В.В. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и характеристик полимеров / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Пластические массы. – 2009. - № 5. – С. 7-11.

5. Новокшенов, В.В. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и молекулярных характеристик полимеров / В.В. Новокшенов, В.В. Глухов, И.В. Волков, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Вестник Казанского государственного технологического университета. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. – 2009. – № 4. – С. 198-205.

Научные статьи и тезисы в сборниках и материалах конференций:

1. Новокшенов, В.В. Модификация термопластичных эластомеров на основе полиэтилена высокого давления и бутадиен-нитрильного каучука / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. тезисов. - Йошкар-Ола: Изд-во Марийского государственного технического университета. - 2008. – С. 157.
2. Новокшенов, В.В. Синергизм упруго-прочностных показателей термопластичных полиолефинов, модифицированных бутадиен-нитрильным каучуком / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. тезисов. - Йошкар-Ола: Изд-во Марийского государственного технического университета. - 2008. – С. 158.
3. Новокшенов, В.В. Модификация термопластичных эластомеров на основе полиэтилена высокого давления и бутадиен-нитрильного каучука / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. - Йошкар-Ола: Изд-во Марийского государственного технического университета. - 2008. – Ч. 3. – С. 204-206.
4. Новокшенов, В.В. Синергизм упруго-прочностных показателей термопластичных полиолефинов, модифицированных бутадиен-нитрильным каучуком / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. - Йошкар-Ола: Изд-во Марийского государственного технического университета. - 2008. – Ч. 3. – С. 207-210.
5. Новокшенов, В.В. Влияние макромолекулярных характеристик на упруго-прочностные показатели термопластичных полиолефинов, модифицированных бутадиен-нитрильным каучуком / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения: тезисы докладов 12 международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. – 2008. – С. 133.
6. Новокшенов, В.В. Синергизм в смесях ПП/ЭПК / В.В. Новокшенов, И.Н. Мусин, В.И. Кимельблат // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. тезисов. - Йошкар-Ола: Изд-во Марийского государственного технического университета. - 2009. – С. 158.
7. Глухов, В.В. Корреляция характерных времен релаксации полипропилена с молекулярными массами / В.В. Глухов, В.В. Новокшенов, И.В. Волков, В.И. Кимельблат // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. тезисов. - Йошкар-Ола: Изд-во Марийского государственного технического университета. - 2009. – С. 59.

Соискатель В.В. Новокшенов В.В. Новокшенов

Заказ № 589

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68